Über das Δ^2-Cyclohexenol-1 und das Δ^2-Cyclohexenon-1

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Georg-August-Universität

zu Göttingen

vorgelegt von

Kurt Richter

aus Kassel-Bettenhausen

1 9 2 5

Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Die vorliegende Arbeit wurde im Technologisch-chemischen Institut der Universität Göttingen in der Zeit vom April 1924 bis September 1925 auf Anregung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. A. Kötz ausgeführt.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät.

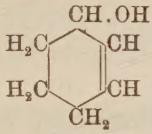
Tag der mündlichen Prüfung: 28. Oktober 1925.
Referent: Herr Prof. Dr. A. Kötz.

Sonderdruck aus Journ. f. prakt. Chemie
111. Bd. 12. Heft.

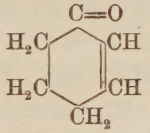
Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Die einfachsten Vertreter ungesättigter Alkohole und Ketone in der hydroaromatischen Chemie,

das Δ^2-Cyclohexenol-1

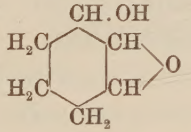


und das Δ^2-Cyclohexenon-1

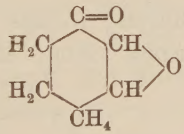


dienten in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich zu Versuchen, um das

Cyclohexenol-1-oxyd-2,3



und das Cyclohexenon-1-oxyd-2,3



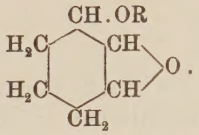
darzustellen.

Das erstmalig von Brunel[1]) beschriebene, nach den Angaben von Willstätter und Sonnenfeld[2]) durch Autoxydation

[1]) Ann. chim. phys. [8] 6, 221.
[2]) Ber. 46, 2956 (1913).

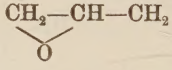
von Cyclohexen erhaltene Δ^2-Cyclohexenol-1 wurde nicht völlig rein gewonnen. Die Resultate der vorliegenden Untersuchung machen es wahrscheinlich, daß unter den Produkten der Autoxydation neben dem Cyclopentenaldehyd und der Adipinsäure auch das Δ^2-Cyclohexenon-1 auftritt. In geringer Menge dürfte es sich stets in dem als Δ^2-Cyclohexenol-1 angesprochenen Präparate befinden.

Von dem Δ^2-Cyclohexenol-1 dieser Beschaffenheit wurden der Essigsäureester und der Benzoesäureester hergestellt, um zu reinem Δ^2-Cyclohexenol-1 zu gelangen und Esteroxyde zu erhalten:

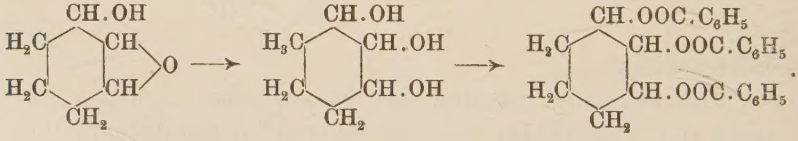


Der Essigsäureester des Δ^2-Cyclohexenols-1 fiel durch angenehm fruchtartigem Geruch auf, der Benzoesäureester durch die Trägheit seiner Doppelbindung gegenüber Kaliumpermanganat, Brom und Wasserstoff. Die Charakterisierung der Ester erfolgte durch katalytische Reduktion zu den entsprechenden Estern des Cyclohexanols.

Die Versuche, aus Δ^2-Cyclohexenol-1 mittels Benzopersäure den Oxydalkohol herzustellen, hatten Erfolg. Die Ausbeute an Cyclohexenol-1-oxyd-2,3 war sehr gering. Der Oxydalkohol zeichnet sich nämlich durch außerordentlich leichte Hydratisierbarkeit aus, eine Eigenschaft, die er mit dem Glycidalkohol teilt:



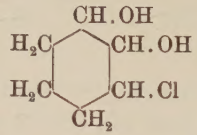
Durch Überführung in das 1,2,3-Trioxycyclohexanol und dessen Tribenzoat konnte er charakterisiert werden:



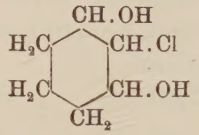
Der Essigsäureester des Δ^2-Cyclohexenols-1 verhielt sich gegen Benzopersäure indifferent.

Als zweiter Weg zum Oxydalkohol kam die Addition von unterchloriger Säure an das Δ^2-Cyclohexenol-1 in Betracht. Es war zu erwarten, daß die beiden möglichen Stellungsisomeren, das

Chlor-3-cyclohexandiol-1,2

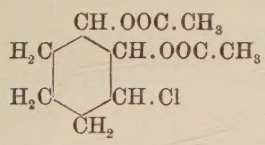


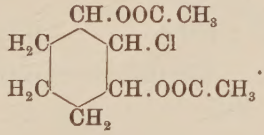
und das Chlor-2-cyclohexandiol-1,3



leicht unter Chlorwasserstoffabspaltung Oxydalkohol geben. Die Gewinnung von Chlorglykol gelang nur nach der ohne Alkali arbeitenden Methode von Reformatzky.[1])

Die Frage, ob Stellungsisomere in dem nicht destillierbaren Additionsprodukt vorlagen oder nicht, mußte sich durch Acetylierung entscheiden lassen, da die Symmetrieverschiedenheiten der beiden möglichen Diacetatmoleküle Siedepunktsdifferenzen der Ester mit Sicherheit erwarten ließen.





Es konnte jedoch nur ein Diacetylderivat erhalten werden.

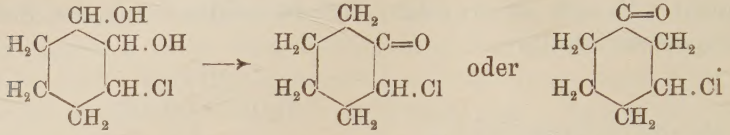
Der Beweis, welches von den beiden Chlorglykolen vorliegt, sollte auf Grund folgender Überlegungen geführt werden:

Das Chlor-3-cyclohexandiol-1,2 mußte als 1,2-Diol nach den Anschauungen von Lieben[2]) und Kondakow[3]) bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure unter Wasserabspaltung und Umlagerung in das Chlor-2-cyclohexanon-1

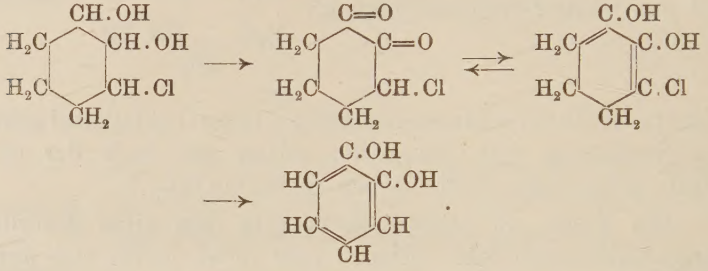
---

[1]) Journ. pr. Chem. [2] **40**, 396 (1889).
[2]) Monatsh. f. Chemie **23**, 60 (1902).
[3]) Journ. pr. Chem. [2] **60**, 264 (1899).

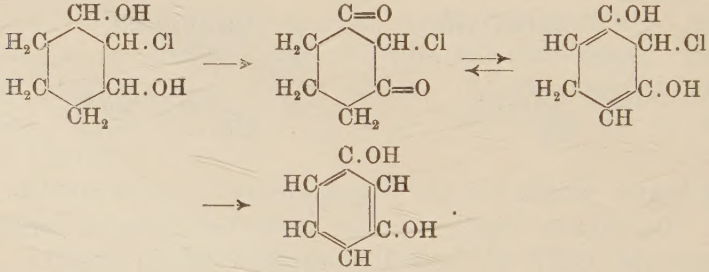
oder Chlor-3-cyclohexanon-1 übergehen, während das Chlor-2-cylohexandiol-1,3 dabei unverändert bleiben sollte.



Bei vorsichtiger Oxydation des Chlor-3-cyclohexandiols-1,2 erwartete man ein Clor-3-cyclohexandion-1,2, das als Dihydrochlorbrenzkatechin durch sein Abbauprodukt Brenzkatechin charakterisiert werden sollte.



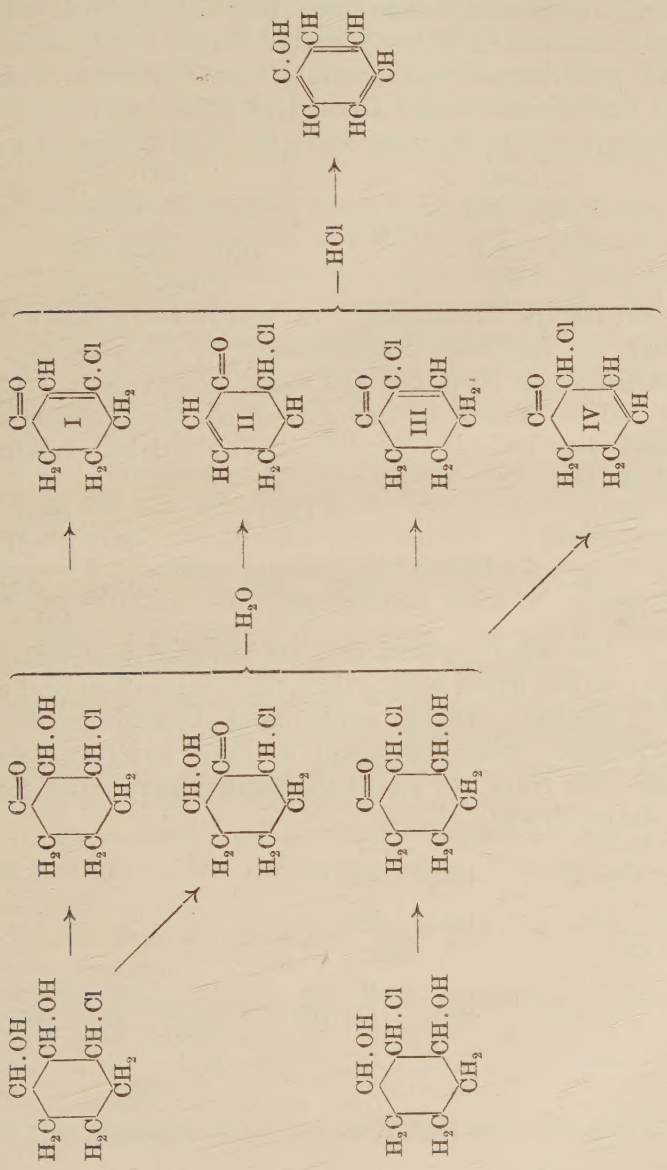
Unter denselben Bedingungen hätte das Chlor-2-cyclohexandiol-1,3 Dihydrochlorresorcin und Resorcin geben müssen.



Die Versuche verliefen anders, ließen aber erkennen, daß Chlor-2-cyclohexandiol-1,3 vorlag. Dafür spricht zunächst, daß mit verdünnter Schwefelsäure kein Chlorcyclohexanon gewonnen wurde.

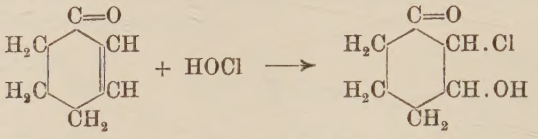
Bei den Oxydations- und Abbauversuchen wurden nicht Resorcin oder Brenzkatechin erhalten, sondern ein Chlor-1-cyclohexenon-2 und Phenol. Die Bildung dieser Produkte läßt sich unter Annahme der stufenweisen Oxydation

von Chlorglykolen zu Chlorketonalkoholen rein formal aus beiden Isomeren ableiten. Die Chlorketonalkohole liefern dann unter Wasserabspaltung Chlorketenone, die ihrerseits durch Chlorwasserstoffentzug in Phenol übergehen.

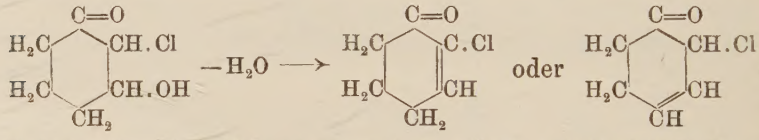


Die Leichtigkeit der Wasserabspaltung aus β-Oxyketonen spricht für die Phenolbildung aus dem Chlor-2-oxy-3-cyclohexanon-1 und somit aus dem Chlor-2-cyclohexandiol-1,3.

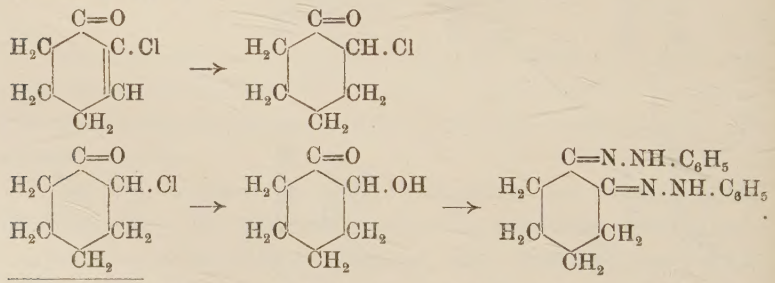
Für das Chlorhexenon kommt nur die Struktur III oder IV in Frage, denn es ließ sich nachweisen, daß es durch Wasserverlust aus dem Chlor-2-oxy-3-cyclohexanon-1 entstanden ist. Dieses β-Oxyketon konnte zwar bei den Oxydationsversuchen nicht isoliert werden, die Darstellung gelang aber durch Anlagerung von unterchloriger Säure an Δ^2-Cyclohexenon-1.



Das Produkt ist unbeständig. Es spaltet bei erhöhter Temperatur, mit verdünnter Schwefelsäure, bei den Versuchen zur Veresterung des Hydroxyls und sogar spontan nach längerem Aufbewahren Wasser ab und geht in ein Chlorhexenon über, das mit dem bei der Oxydation des Chlorglykols erhaltenen identisch ist.



Daß in ihm das Chloratom und das Carbonyl in 1,2-Stellung stehen, wurde durch Reduktion zum Chlor-2-cyclohexanon-1 ermittelt. Dieses wurde durch Überführung in das α-Oxyhexanon nach Kötz und Sirringhaus[1]) und dessen Osazon nach Kötz und Takens[2]) charakterisiert, entsprechend den Formelbildern:



[1]) Diss. Göttingen 1912, S. 31. [2]) Diss. Göttingen 1910, S. 29.

Unsicher ist die Lage der Doppelbindung im Chlor-2-ketenon-1. Aus Analogiegründen (Übergang von Aldol in Crotonaldehyd, von Hydracrylsäure in Acrylsäure) mag sie in Δ^2-Stellung zur Carbonylgruppe angenommen werden.

Die auf diese Weise experimentell bewiesene Struktur des Chlorglykols als ein Chlor-2-diol-1,3 wird bestätigt durch die analog verlaufende Anlagerung von unterchloriger Säure an Allylalkohol unter Bildung von β-Monochlorhydrin.[1])

$$CH_2{=}CH{-}CH_2.OH + HOCl \;-\; CH_2.OH{-}CH.Cl{-}CH_2.OH.$$

Erwähnung mögen hier einige Beobachtungen finden, die bei der Acetylierung des aus nicht völlig reinem Δ^2-Cyclohexenol-1 und unterchloriger Säure gewonnenen rohen Chlorcyclohexandiols gemacht wurden. Bei der Anwendung von Acetylchlorid wurden neben dem Diacetat geringe Mengen von $\Delta^{2\,(bz.\,3)}$-Chlor-cyclohexenon-1 erhalten. Dessen Bildung ist nur durch folgende Annahme zu erklären:

Im Δ^2-Cyclohexenol-1 sind geringe Mengen Δ^2-Cyclohexenon-1 vorhanden. Durch Addition von unterchloriger Säure ist hieraus das Chlor-2-oxy-3-cyclohexanon-1 gebildet worden. Dieses geht als β-Oxyketon leicht in Chlor-2-cyclohexenon-1 über. Eine nachträgliche Entstehung von Ketonen durch die Wirkung von unterchloriger Säure als Oxydationsmittel auf Δ^2-Cyclohexenol-1 oder das Chlorglykol erscheint nach den Versuchen von Reyle[2]) unwahrscheinlich. Nach Reyle werden hydroaromatische Alkohole durch unterchlorige Säure nicht zu Ketonen oxydiert. Eine Verunreinigung des Ausgangsmaterials durch Δ^2-Cyclohexenon-1 kann nur geringfügig sein in Anbetracht folgender Umstände:

1. Die Aufarbeitung der Oxydationsprodukte aus Cyclohexen erfolgte unter Anwendung eines Überschusses von Bisulfitlauge.

2. Aus dem so gereinigten Stoff ließ sich kein Semicarbazon erhalten.

3. Die Veresterungen des Δ^2-Cyclohexenols-1 lieferten durchweg gute Ausbeuten.

---

[1]) Linnemann, Ber. 7, 856 (1874).

[2]) Diss. Göttingen 1924, S. 29.

Reines Chlorglykol aus dem rohen zu gewinnen, gelang durch Umkrystallisieren oder durch Behandeln des Rohproduktes mit siedender 30 prozent. Schwefelsäure und nachfolgender Wasserdampfdestillation. Das Chlor-2-cyclohexenon-1 geht mit Wasserdampf über, das Chlorglykol nicht. Das letztere wird ausgeäthert, in die Diacetylverbindung übergeführt und diese durch Hydrolyse in reines Chlorglykol verwandelt.

Die übliche Methode der Überführung von Chlorhydrinen in Oxyde durch Ätzalkalien erschien im vorliegenden Fall wenig aussichtsreich. Die hohe Alkaliempfindlichkeit des Chlorglykols, die sich in Verharzungen kundtut, ließ von eingehenderen Versuchen dieser Art Abstand nehmen. Außerdem mußte der Neigung des Oxydalkohols zur Hydratisierung Rechnung getragen werden. Diese Erwägungen veranlaßten eine Reihe von Versuchen, das α-Monochlorhydrin des Glycerins, das einfachste Chlorglykol, in den entsprechenden Oxydalkohol überzuführen.

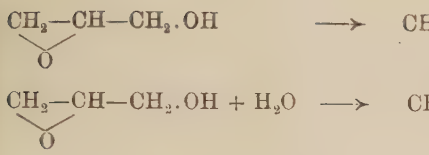
$$CH_2.Cl{-}CH.OH{-}CH_2.OH \quad -HCl \longrightarrow \quad CH_2{-}CH{-}CH_2.OH.$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \diagdown\diagup \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O$$

Die Analogie zwischen dem Glycidalkohol und dem cyclischen Oxydalkohol hinsichtlich der Wasserempfindlichkeit ließ erwarten, daß eine bei dem Grundstoff erfolgreiche Methode sich auf die Homologen übertragen lassen würde. Eine in der Literatur vorhandene, von Bigot[1]) angegebene Methode diente zur Kontrolle der eigenen Versuche. Nach dieser Methode wird die intramolekulare Chlorwasserstoffabspaltung durch die Einwirkung von Natrium auf die ätherische Lösung des Monochlorhydrins bewirkt. Wegen der Möglichkeit zahlreicher Komplikationen wurde dieses Verfahren nicht auf das cyclische Chlorglykol angewandt. Die eigenen Versuche zur Glycidalkoholgewinnung ließen zwei störende Momente erkennen:

1. Die Neutralisationswärme ist infolge der leichten Chlorwasserstoffabspaltung so groß, daß eine thermische Zersetzung des gebildeten Glycidalkohols eintritt. Hierdurch entstehen Acrolein und Glycerin nach folgenden Gleichungen:

---

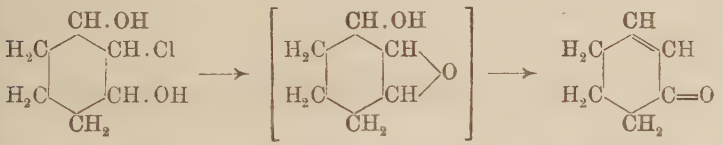
[1]) Ann. chim. phys. [6] 22, 482.



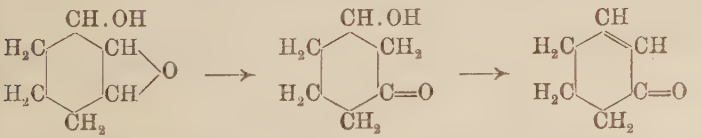
2. Durch das Neutralisationswasser findet eine Hydratisierung des Glycidalkohols zu Glycerin statt.

Bei Anwendung eines Gemisches von calcinierter Soda und Gips gelang es, beide Übelstände zu vermeiden, und in 50 prozent. Ausbeute zum Glycidalkohol zu kommen. Die Salzsäureabspaltung findet hier nicht spontan, sondern erst bei schwacher Erwärmung statt, während das gebildete Wasser vom Gips abgebunden wird.

Die Übertragung dieser Methode auf das Chlor-2-cyclohexandiol-1,3 führte nicht zur Bildung des Cyclohexanol-1-oxyds-2,3, sondern es resultierte Δ^2-Cyclohexenon-1.



Dieser Befund wurde durch Darstellung des Semicarbazons vom Δ^2-Cyclohexenon-1, sowie durch die Hydrierung zum Cyclohexanon sichergestellt. Da das Cyclohexenol-1-oxyd-2,3 unzersetzt destillierbar ist, so erscheint seine thermische Zersetzung, analog der des Glycidalkohols zu Acrolein, nicht wahrscheinlich. Es muß daher Umlagerung des intermediär gebildeten Oxydalkohols zum β-Oxyhexanon durch chemische Einwirkung und nachfolgende Wasserabspaltung aus diesem β-Oxyketon angenommen werden.



Es war beabsichtigt, die Oxydalkohole auf die Anlagerung von Wasserstoff hin zu untersuchen. Hierbei konnten 1,2-Diole oder 1,3-Diole gebildet werden und bei gleichartigem Verhalten beider Oxydalkohole hätte sich even-

tuell eine Gesetzmäßigkeit erkennen lassen. Infolge des Mißlingens der Herstellung von Cyclohexenol-1-oxyd-2,3 blieben diese Versuche auf den Glycidalkohol beschränkt. Dieser lieferte bei der Hydrierung Propandiol-1,2, das mit verdünnter Schwefelsäure in Propionaldehyd überging.

Das Δ^2-Cyclohexenon-1 konnte leicht aus dem Δ^2-Cyclohexenol-1 durch Oxydation mit Chromsäure gewonnen werden. Versuche, das Cyclohexenon-1-oxyd-2,3 mittels Benzopersäure darzustellen, unterblieben, da nach älteren Erfahrungen die Benzopersäuremethode gegenüber ungesättigten Ketonen versagt.[1]) Dagegen wurde versucht, auf Grund der Erfahrungen von Wienhaus und Schumm,[2]) sowie von Kötz und Hoffmann[3]) mit Hilfe der Weitzschen Methode mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung zum Cyclohexenonoxyd zu gelangen. Der Versuch mißlang. Ob der Mißerfolg auf das Ausbleiben der Einwirkung zurückzuführen ist, oder ob eine nachträgliche Zersetzung des gebildeten Oxydes unter Zurückbildung des Ausgangsstoffes, wie sie Kötz und Hoffmann für das Oxyd des Δ^1-p-Menthenons-3 annehmen, läßt sich nicht entscheiden.

Die Anlagerung von unterchloriger Säure an Δ^2-Cyclohexenon-1 ist bereits behandelt worden.

Die Versuche am Chlor-2-oxy-3-cyclohexanon-1 hatten gezeigt, daß die Hydroxylgruppe in diesem Molekül stark gelockert ist. Angesichts der hierdurch begründeten Tendenz zur spontanen Wasserabspaltung mußte auf Versuche, mittels Abspaltung von Chlorwasserstoff zu Oxydketon zu kommen, verzichtet werden.

Von anderer Seite wird versucht, über das Brom-2-oxy-3-cyclohexanon-1 mit tertiären Basen zum Ziel zu gelangen.

---

[1]) Bodforss, Die Äthylenoxyde, S. 26 (1920).
[2]) Diss. Göttingen, 1922.
[3]) Journ. pr. Chem. [2] **110**, 121 (1925).

Versuche.

Herstellung von kolloidalem Osmium.

Die bei der Autoxydation des Cyclohexens als Katalysator verwendete Auflösung von kolloidalem Osmium wurde wie bei Wienhaus und Schmidt[1]) hergestellt: Etwa 0,25 g Osmium wurden im Schiffchen in einem kurzen Verbrennungsrohr im Sauerstoffstrom zu schwacher Rotglut erhitzt. Als Vorlage diente eine an das Verbrennungsrohr angeschmolzene Waschflasche, die in einer Kältemischung stand. Der Sauerstoff aus der Bombe wurde erst mit Kalilauge gewaschen und dann mit Chlorcalcium und konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Hinter der Vorlage befand sich eine leere Sicherheitsflasche und ein Kolben mit Kalilauge. Das gebildete Osmiumtetroxyd sublimierte in die Vorlage hinein, und wurde nach beendeter Verbrennung mit sorgfältig gereinigtem Aceton aufgenommen. In die Acetonlösung, die in der Waschflasche verblieb, wurde hierauf Acetylen eingeleitet. Das Acetylen, aus Calciumcarbid und Wasser gewonnen, passierte zur Reinigung ein U-Rohr mit Chlorkalk, eine Waschflasche mit angesäuerter Kupfersulfatlösung und zwei weitere Waschflaschen mit 50 prozent. Chromsäurelösung. Nach Verdrängung des Sauerstoffes wurde die Apparatur abgesperrt, und so eine Einwirkung des Acetylens unter gelindem Druck hervorgerufen. Die Acetonlösung färbte sich hierbei blau-schwarz durch Ausfällung von kolloidalem Osmium. Von dieser Lösung, die in etwa 50 ccm Aceton 0,25 g Osmium enthielt, genügten wenige Tropfen zur Autoxydation von 200 g Cyclohexen.

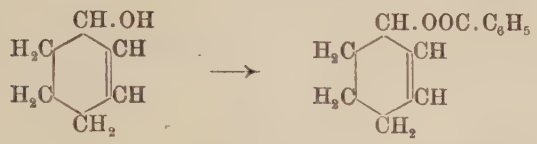
Gewinnung von Δ^2-Cyclohexenol-1 durch Autoxydation von Cyclohexen,

200 g Cyclohexen wurden mit einigen Tropfen der kolloidalen Osmiumlösung versetzt und in einer großen Ente 2 bis

[1]) Diss. Göttingen 1925.

3 Tage lang mit Sauerstoff geschüttelt. Die Sauerstoffaufnahme erfolgte zu Beginn der Oxydation oft so begierig, daß Erwärmung eintrat. Später war der Sauerstoffverbrauch langsamer und kam schließlich fast zum Stillstand. Die Gesamtmenge des aufgenommenen Sauerstoffs schwankte zwischen 20—30 Liter. Das gebildete Wasser sammelte sich als dunkelbraune Flüssigkeit am Boden, während das Cyclohexen sich gelblich färbte. Von dem Oxydationsgemisch, das nach Willstätter als Hauptprodukte Δ^2-Cyclohexenol-1, Cyclopentenaldehyd und Adipinsäure enthält, nach den im Laufe der Untersuchung gewonnenen Erfahrungen auch Δ^2-Cyclohexenon-1, wurde zunächst das unverändert gebliebene Cyclohexen abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Bei 10—12 mm Druck ging das Δ^2-Cyclohexenol-1 mit Cyclopentenaldehyd und Δ^2-Cyclohexenon-1 zusammen zwischen 60—80° über. Im Kolben blieb stets ein erheblicher, stark sauer reagierender Rückstand zurück. Bei der Isolierung des Δ^2-Cyclohexenols-1 aus dem Destillat nach Willstätter über das Naphthylurethan konnte dieses in reichlicher Menge mit dem Schmp. 156° erhalten werden. Es lieferte aber nach der Verseifung nur sehr geringe Mengen des Alkohols. Das Destillat wurde daher mit etwa der Hälfte seines Volumens Bisulfitlauge geschüttelt. Der durch reichliche Abscheidung der Bisulfitverbindungen des Cyclopentenaldehyds und Δ^2-Cyclohexenons-1 entstandene weiße Brei wurde mit Äther angerührt. Das Filtrat wurde durch Ausschütteln mit verdünnter kalter Kalilauge von seinen sauer reagierenden Bestandteilen befreit, mit Natriumsulfat getrocknet und dann der Destillation im Vakuum unterworfen. Bei der ersten Destillation ging der Rückstand fast restlos zwischen 57 und 65° bei 10—15 mm Druck über, bei der zweiten Destillation unter gleichem Druck innerhalb 2—3° um 60° herum. Eine völlige Reinigung ließ sich durch mehrfache Wiederholung der Destillation nicht erreichen. Das Destillat reagierte stets noch schwach sauer und gab mit Eisenchlorid deutliche Braunfärbung. Die Ausbeute an Δ^2-Cyclohexenol-1 schwankte in Übereinstimmung mit der aufgenommenen Sauerstoffmenge zwischen 20 und 30 g. Cyclopentenaldehyd und Δ^2-Cyclohexenon-1 konnten in ihm durch Semicarbacid nicht mehr nachgewiesen werden.

Darstellung des Benzoesäureesters des Δ^2-Cyclohexenols-1,



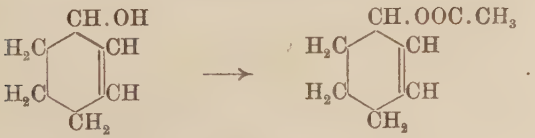
In 10 g Pyridin wurden 5 g Δ^2-Cyclohexenol-1 gelöst und in die mit Wasser gekühlte Lösung in kleinen Anteilen 7 g Benzoylchlorid hinzugegeben. Hierauf wurde die Reaktionsmischung mehrere Stunden sich selbst überlassen. Beim Ausgießen in verdünnte Schwefelsäure schied sich der Ester als gelbes Öl ab, das mit Äther aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen der Lösung wurde der Äther abgedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Bei 15 mm Druck ging der Hauptanteil unter beständigem Steigen des Thermometers von 140—190° über. Nach mehrfach wiederholter Fraktionierung dieses Anteils gelang es, ihn zum größten Teil zwischen 160 und 165° bei 15 mm Druck zu destillieren. Diese Fraktion repräsentierte sich als wasserhelles, stark lichtbrechendes Öl von schwachem, nicht unangenehmem Geruch, das bei der Verseifung Benzoesäure lieferte und durch die Trägheit gegenüber Permanganat und Bromlösung auffiel. Die Ausbeute an reinem Ester betrug 8 g.

$d_{15}^{20} = 1{,}0831.$

0,1238 g gaben 0,3512 g CO_2 und 0,0781 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{14}O_2$:		Gefunden:
C	77,2	77,39 %
H	6,9	7,06 „ .

Darstellung des Essigsäureesters des Δ^2-Cyclohexenols-1,



Es wurden zwei Wege eingeschlagen:

5 g Δ^2-Cyclohexenol-1 in 15 g Pyridin gelöst, wurden mit 10 g Acetylchlorid versetzt. Die Aufarbeitung erfolgte ent-

sprechend der bei der Benzoylierung gegebenen Darstellung. Der Ester siedete unter 12—15 mm Druck bei 62—63°. Ausbeute: 3,5 g.

Die von Bertram und Gildemeister[1]) zur Acetylierung von Geraniol benutzte Methode wurde auf den vorliegenden Fall übertragen. 10 g Δ^2-Cyclohexenol-1 wurden am Rückflußkühler 2 Stunden lang mit 20 g Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas wasserfreiem Natriumacetat gekocht. Hierauf wurde das Säureanhydrid durch Kalilauge zerstört, die Lösung ausgeäthert und der Rückstand des ätherischen Auszuges im Vakuum destilliert. Bei der zweiten Destillation ging der Ester bei 12 mm Druck um 62° über. Ausbeute an analysenreinem Ester: 8 g.

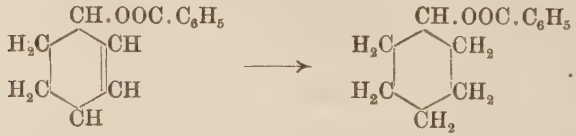
Das Δ^2-Cyclohexenylacetat ist ein wasserklares Öl, das im Gegensatz zu Benzoesäureester Permanganat und Bromlösung sofort entfärbt. Es fällt auf durch einen intensiven, angenehm aromatischen Geruch, der lebhaft an den des Amylacetates erinnert.

$d_{15}^{20} = 0{,}9985.$

0,1222 g gaben 0,3068 g CO_2 und 0,0950 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_{12}O_2$:		Gefunden:
C	68,6	68,49 %
H	8,6	8,69 „.

Darstellung des Benzoesäurecyclohexylesters durch Reduktion des Cyclohexenylbenzoates,



Als Katalysator bei der Hydrierung des ungesättigten Esters zum gesättigten diente palladinierte Knochenkohle. Zu dem reduzierten Katalysator wurde eine absolut-ätherische Lösung von 7,5 g des ungesättigten Benzoesäureesters gegeben und dann die Ente geschüttelt. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte sehr langsam. In 24 Stunden wurden 800 ccm Wasserstoff aufgenommen. Die Aufarbeitung des Enteninhaltes lieferte 6 g gesättigten Ester, der bei 145—150° unter 11 mm Druck

[1]) Chem. Zentralbl. **1905**, II, 1339.

destillierte.[1]) Gegen Permanganat und Brom verhielt er sich indifferent. Zur Identifizierung des so gewonnenen Benzoesäurecyclohexylesters wurden die 6 g Ester durch 16 stündiges Kochen mit 10 prozent. Kalilauge unter Rückfluß verseift. Der ätherische Auszug lieferte Cyclohexanol. Das bei 65—70° unter 10 mm Druck übergehende Öl gab nach scharfem Trocknen über Phosphorsäureanhydrid ein Urethan vom Schmp. 81—82°. Beim Ansäuern der ausgeätherten Lösung fiel Benzoesäure aus (Schmp. 121°).

Darstellung des Essigsäurecyclohexylesters durch Reduktion des Essigsäurecyclohexenylesters,

7 g des ungesättigten Esters, in ätherischer Lösung mit Palladium–Knochenkohle und Wasserstoff geschüttelt, nahmen in einer Stunde 1100 ccm Wasserstoff auf. Die Aufarbeitung des Reduktionsproduktes ergab den bei 170° unter gewöhnlichem Druck siedenden Essigsäurecyclohexylester.[2]) Versuche mit Brom und Permanganat bestätigten den gesättigten Charakter des hydrierten Esters.

Durch 10 prozent. Kalilauge ließ sich bei 10 stündigem Kochen restlose Verseifung bewirken. Der Ätherauszug enthielt bloß Cyclohexanol, das nach der Destillation durch das Urethan vom Schmp. 82° charakterisiert werden konnte. Die wäßrige Lösung wurde eingedampft und gab die Kokodylreaktion.

Darstellung von Cyclohexenol-1-oxyd-2,3 aus Δ^2-Cyclohexenol-1 mit Benzopersäure,

1. In eine nach der Vorschrift von Kötz und Steche[3]) hergestellte Lösung von Benzopersäure wurde die dem aktiven

[1]) Chem. Zentralbl. **1905**, I, 1014.
[2]) Baeyer, Ann. Chem. **278**, 99 (1893).
[3]) Journ. pr. Chem. [2] **107**, 203 (1923).

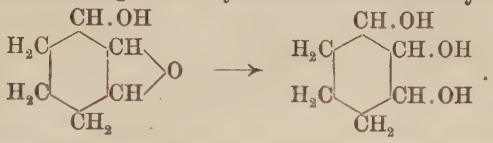
Sauerstoff äquivalente Menge Δ^2-Cyclohexenol-1 eingegeben. Eine Einwirkung war nicht erkennbar. Die Temperatur blieb unverändert, der Gehalt der Lösung an aktivem Sauerstoff nahm ganz allmählich ab. Die Aufarbeitung nach der oben angeführten Vorschrift lieferte unverändertes Δ^2-Cyclohexenol-1 zurück.

2. In eine Benzopersäurelösung, die 1,6 g aktiven Sauerstoff enthielt, wurden 30 g Δ^2-Cyclohexenol-1, also der dreifache Überschuß der theoretisch erforderlichen Menge, eingegeben. Durch erhebliche Erwärmung zeigte sich eine sofortige Reaktion an. Über Nacht war alle Benzopersäure verbraucht. Die einzelnen Operationen der Aufarbeitung, Neutralisation der Benzoesäure durch Kalilauge, Filtration und Abtrennung der Chloroformlösung von der wäßrigen Lösung, wurden rasch nacheinander durchgeführt. Diesem Umstand wird es zuzuschreiben sein, daß sich einige Gramm Cyclohexenol-1-oxyd-2,3 gewinnen ließen, während die Hauptmenge des gebildeten Oxydes durch die wäßrige Kalilauge zum Trioxycyclohexan hydratisiert und gelöst worden sein mag. Bei der Destillation des Chloroformrückstandes stieg das Thermometer, nachdem der größte Teil des überschüssigen Δ^2-Cyclohexenols-1 übergegangen war bei 15 mm Druck stetig bis gegen 90°. Die Fraktion 70—90° wurde getrennt aufgefangen und für sich rektifiziert. Trotz wiederholter Destillation konnte kein einheitlicher Siedepunkt erkannt werden. Die Ausbeute betrug knapp 3 g. In Anbetracht der schlechten Ausbeute und der Schwierigkeit, die vorliegende geringe Menge durch Fraktionieren von Δ^2-Cyclohexenol-1 zu trennen, wurde auf eine Analyse des so gewonnenen Oxydes verzichtet und dasselbe in rohem Zustande weiter verarbeitet.

Versuch, durch Einwirkung von Benzopersäure auf den Essigester des Δ^2-Cyclohexenols-1 zum Oxydester zu gelangen.

In eine Benzopersäurelösung wurde die theoretisch erforderliche Menge von Essigsäurecyclohexenylester eingegeben. Eine Einwirkung fand nicht statt. Der angewandte Ester ließ sich unverändert zurückgewinnen. Bei Anwendung eines dreifachen Überschusses an Ester war der Erfolg kein besserer. Der Ester wurde wiedergewonnen.

Darstellung von 1,2,3-Trioxycyclohexan durch Hydratisierung des Cyclohexenol-1-oxyds-2,3,

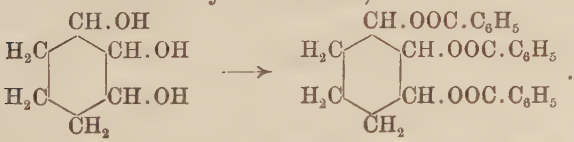


Die gesamte Menge des mit Hilfe der Benzopersäuremethode gewonnenen rohen Cyclohexenol-1-oxyds-2,3 wurde mit 5 prozent. Essigsäure eine Stunde lang gekocht. Das Oxyd ging beim Anwärmen leicht in Lösung, abgesehen von einigen Öltropfen, die auch nach dem Kochen nicht verschwunden waren. Dieses Öl erwies sich nach dem Aufnehmen in Äther als Δ^2-Cyclohexenol-1. Die von der Verunreinigung befreite wäßrige Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, und hinterließ ein dickes, stark mit Essigsäure verunreinigtes Öl. Im Vakuumexsiccator über Ätzkali erstarrte das Öl vollständig. Das Umkrystallisieren gelang aus Alkohol. Das gereinigte Produkt löste sich außer in Alkohol leicht in Wasser und Pyridin, dagegen fast gar nicht in Äther. Eine negativ verlaufende Probe auf Essigsäure bestätigte die Reinheit. Beim Erwärmen einer geringen Menge mit Phosphorsäureanhydrid im Glührohr war Benzolgeruch wahrnehmbar. Der Schmelzpunkt von 108° schließt eine Identität mit dem von Sabatier und Mailhe[1]) durch Hydrierung von Phloroglucin dargestellten 1,2,3-Trioxycyclohexan vom Schmp. 67° aus. Die Möglichkeit der Stereoisomerie macht die Verschiedenheit beider Stoffe erklärlich.

0,1388 g gaben 0,2759 g CO_2 und 0,1144 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_{12}O_3$:		Gefunden:
C	54,5	54,23 %
H	9,1	9,22 „ .

Darstellung des Tribenzoats des 1,2,3-Trioxycyclohexans,



Die gesamte vorhandene Menge des 1,2,3-Trioxycyclohexans, 0,5 g, wurde in Pyridin gelöst und mit Benzoylchlorid

[1]) Chem. Zentralbl. **1908**, II, 240.

versetzt. Die Aufbereitung des Reaktionsgemisches lieferte ein krystallisiertes, in Äther lösliches Produkt, das durch Benzoesäure verunreinigt war. Es war schwierig, die Benzoesäure restlos zu entfernen. Erst nach wiederholtem Ausschütteln der ätherischen Lösung mit verdünnter kalter Kalilauge ließ sich das Benzoylderivat rein erhalten. Die Ausbeute war sehr gering. Die zur Mikroanalyse verwandte Substanz besaß den Schmp. 165°.

3,200 mg gaben 8,470 mg CO_2 und 1,699 mg H_2O.

Berechnet für $C_{27}H_{24}O_6$:		Gefunden:
C	72,9	72,21 %
H	5,4	5,94 „ .

Darstellung von Chlor-2-cyclohexandiol-1,3 aus Δ^3-Cyclohexenol-1 und unterchloriger Säure.

Die Anlagerung von unterchloriger Säure an Δ^3-Cyclohexenol-1 wurde zunächst nach der von Reyle[1]) ausgearbeiteten Methode durch Einleiten von Kohlendioxyd in eine wäßrige Suspension von Chlorkalk und Δ^3-Cyclohexenol-1 versucht. Der Versuch blieb erfolglos. Das Chlorglykol ließ sich nicht durch Wasserdampfdestillation reinigen. Außerdem deutete eine allmähliche Dunkelfärbung der Lösung auf sekundäre Reaktionen hin.

Beim Eingeben von Δ^3-Cyclohexenol-1 in eine wäßrige Lösung von unterchloriger Säure, die nach Wohl[2]) aus Natriumbicarbonat und Chlor hergestellt worden war, zeigte sich sofort eine schwache Verfärbung, die rasch dunkel wurde. Vermutlich stellte die schwache Alkalität der Chlorkalk- und Bicarbonatlösungen den störenden Faktor bei diesen Versuchen dar.

Bei Anwendung der gänzlich alkalifreien unterchlorigen Säure nach Reformatzky gelang es, zum gesuchten Additionsprodukt zu kommen. 15 g gelbes Quecksilberoxyd wurden in 250 ccm Wasser suspendiert und bei 0° unter ständigem Rühren ein lebhafter Chlorstrom eingeleitet, bis der größte Teil des Quecksilberoxydes in Lösung gegangen war. Vom Überschuß des Quecksilberoxydes wurde abgesaugt und durch Titration der Gehalt der Lösung an unterchloriger Säure ermittelt. Nach Zusatz der äquivalenten Menge Δ^2-Cyclohexenol-1 fand augen-

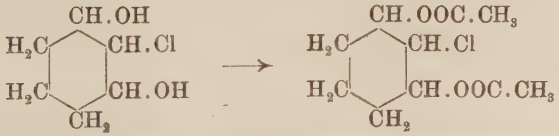
[1]) Diss. Göttingen 1923. [2]) Ber. 40, 94 (1907).

blicklich Addition unter erheblicher Erwärmung statt. Die klare Lösung, die auch nach mehreren Stunden noch keine Verfärbung zeigte, wurde mit Kochsalz gesättigt und dreimal mit dem gleichen Volumen Äther ausgeschüttelt. Die getrocknete ätherische Lösung hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers einen dickflüssigen Rückstand, der bei Destillationsversuchen unter Chlorwasserstoffabspaltung verharzte. Sich selbst überlassen war die Masse nach 2 Tagen zu einer weißen, butterweichen Paste erstarrt. Durch Aufstreichen auf Ton konnte diese Paste von ihren flüssigen Anteilen befreit werden. Der feste Anteil wurde aus einem Gemisch von leicht siedendem Petroläther und hochsiedendem Ligroin mehrfach umkrystallisiert und so in reinen, weißen, nadelförmigen Krystallen erhalten. Auffällig war, daß beim ersten Lösungsversuch die Krystallmasse nicht restlos in Lösung ging, sondern einen erheblichen öligen Rückstand hinterließ. Die reinen Krystalle lösten sicht leicht in Wasser, Alkohol, Petroläther, schwerer in Ligroin und Äther. Sie zeigten den Schmp. 90°. In besserer Ausbeute ließ sich das feste Produkt durch Anrühren der halbfesten Masse in möglichst wenig Äther und Absaugen gewinnen. Nach mehrfacher Umkrystallisation aus Äther zeigten die auf solche Weise gewonnenen Krystalle den Schmp. 135°. Das Präparat war grobkrystallin, die Krystallform trigonal oder hexagonal. Die Schmelzpunktdifferenz der beiden Präparate läßt sich nur durch Raumisomerie erklären. Die zweite Art der Aufbereitung ermöglichte die Verarbeitung des Filtrates, indem sich die Verunreinigung anreichert, auf Chlor-2-cyclohexenon-1.

0,1195 g gaben 0,1146 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_{11}O_2Cl$:		Gefunden:
Cl	23,55	23,73 %.

Darstellung des Diessigesters des Chlor-2-cyclohexandiols-1,3,



Da eine Trennung der möglicherweise vorliegenden beiden Stellungsisomeren des Chlorcyclohexandiols durch Destillation nicht möglich war, so sollte versucht werden, durch Acetylierung

der Hydroxyle zu destillierbaren Derivaten zu kommen. Zu diesem Zwecke wurde rohes Chlorglykol in absolutem Benzol gelöst und mit Acetylchlorid gekocht. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes lieferte zwei verschiedene Stoffe: einen krystallinen, der später als Chlor-2-cyclohexenon-1 identifiziert werden konnte, und ein unter 13—15 mm Druck von 140—145° siedendes Öl. Beide wurden analysiert. Die bei 70° schmelzenden Krystalle wurden zunächst auf Grund der Analyse für ein Chlorcyclohexanon gehalten, das aus dem Chlor-3-cyclohexandiol-1,2 durch Wasserabspaltung und Umlagerung entstanden sein konnte. Die Analyse des Öles ließ auf den gewünschten, jedoch durch Chlorketenon verunreinigten Ester schließen.

Zur Reindarstellung dieses Esters wurde nun ein anderer Weg gewählt. Das rohe Chlorglykol wurde mit 30 prozentiger Schwefelsäure bis zum Sieden erwärmt. Beim Erkalten der Lösung krystallisierte Chlorketenon aus. Durch Wasserdampf ließ es sich restlos entfernen. Die schwefelsaure Lösung wurde ausgeäthert und ein Teil des ätherischen Auszuges zur Trockne verdampft. Das zurückbleibende Öl war am anderen Tage zu Krystallbrei erstarrt, die unverändertes Chlorglykol darstellten. Da sich kein scharfer Schmelzpunkt feststellen ließ, wurde die Substanz zur Kontrolle analysiert.

0,2506 g gaben 0,2365 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_{11}O_2Cl$:		Gefunden:
Cl	23,55	23,35 %.

Die Hauptmenge des Auszuges wurde nach Einengen und Trocknen 2 Stunden lang am Rückflußkühler mit Acetylchlorid gekocht. Die Aufarbeitung der Acetylierung lieferte ein klares Öl, das bei der ersten Destillation unter 15 mm Druck von 140—150° überging. Bei Wiederholung der Fraktionierung siedete der Ester zwischen 140 und 145° bei 12—15 mm Druck. Die Ausbeute betrug bei Anwendung von 10 g rohem Chlorglykol 4,5 g reinen Ester.

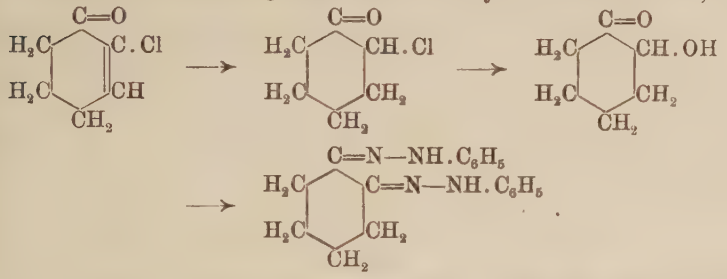
$d_{15}^{20} = 1{,}1989.$

0,3923 g gaben 0,2434 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{15}O_4Cl$:		Gefunden:
Cl	15,15	15,35 %.

Eine Probe des Diacetats wurde der Verseifung mit schwach verdünnter Salzsäure unterworfen. Nach 12 stündigem Kochen unter Rückflußkühlung war der Ester gelöst. Der Ätherauszug hinterließ beim Verdampfen ein langsam erstarrendes Öl. Nach dem Umkrystallisieren zeigten die Krystalle einen unscharfen Schmelzpunkt um 127°. Sie erwiesen sich nach ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften als identisch mit dem oben beschriebenen Ausgangsstoff.

Charakterisierung des Chlor-2-cyclohexenons-1,



1. Versuch der Acetylierung. Der bei dem zuvor beschriebenen Versuch als Nebenprodukt erhaltene krystalline Stoff vom Schmp. 70° zeigte bei der Untersuchung stark ungesättigten Charakter. Um der Möglichkeit Rechnung zu tragen, daß durch die Schwefelsäure Wasserabspaltung herbeigeführt worden war unter Bildung eines ungesättigten Chloralkohols, wurden zwecks Prüfung auf eine Hydroxylgruppe 0,5 g der Krystalle in Essigsäureanhydrid gekocht. Nach dem Erkalten wurde in wenig Wasser ausgegossen, mit Natriumdicarbonat neutralisiert und ausgeäthert. Der Rückstand des Ätherauszuges war unverändertes Ausgangsmaterial.

2. Katalytische Reduktion. 0,5 g des festen Stoffes wurden in methylalkoholischer Lösung mit Palladiumchlorürlösung versetzt und mit Wasserstoff geschüttelt. Die Gasaufnahme war nach einer Stunde beendet. Der Enteninhalt wurde in Äther ausgegossen, vom Wasser abgetrennt und nach Trocknung über Chlorcalcium fraktioniert destilliert. Bei 80–85° und 12 mm Druck ging ein Öl über, dessen Siedepunkt mit dem von Kötz und Elling[1]) für Chlor-2-cyclohexanon-1 gefundenen übereinstimmt.

[1]) Diss. Göttingen 1922, S. 19.

3. Herstellung des Oxyketons aus dem Chlorketon. Benutzt wurde die von Sirringhaus[1]) ausgearbeitete Vorschrift. 0,5 g des Reduktionsproduktes wurden mit einer Lösung von 1,5 g Kaliumcarbonat in 2,5 g Wasser geschüttelt. Nach mehreren Stunden schwamm das Oxyketon als feste Kugel in der Lösung. Es wurde mit wenig Äther verrieben, auf Ton gestrichen und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Der von Bouveault[2]) angegebene Schmp. 113° wurde nicht ganz erreicht, die Krystalle waren bei 108° geschmolzen.

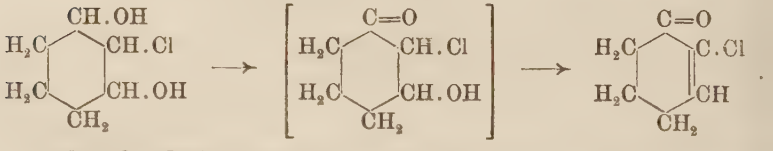
4. Darstellung des Osazons des α-Oxyhexanons. Nach Kötz und Takens wurden 0,5 g Oxyketon mit 2 g Phenylhydrazin und 1 g Eisessig in 7 g Wasser gelöst und auf dem Sandbade gekocht. Nach kurzer Zeit schied sich ein gelbbraunes Öl aus, das beim Erkalten erstarrte. Die gelben Krystalle schmolzen nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 151—152°.

5. Eigenschaften des Chlor-2-cyclohexenons-1. Das ungesättigte Keton krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol entweder in rein weißen Schuppen von starkem Perlmutterglanz oder in ebensolchen kurzen Nadeln. Bei rascher Krystallisation in Kältemischung entstehen Nadeln, beim Eindunsten stark verdünnter Lösungen Schuppen. Beide Formen schmelzen bei 70°.

3,819 mg gaben 1,023 mg Cl_2.

Berechnet für C_6H_8OCl:		Gefunden:
Cl	26,96	26,84 %.

Oxydation des Chlor-2-cyclohexandiols-1,3 mit Chromsäure,

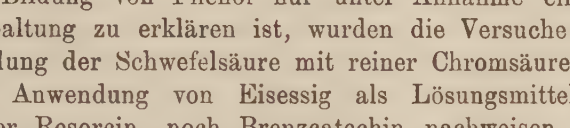


Zur Oxydation mit Chromsäure wurde mit Schwefelsäure behandeltes, durch Wasserdampfdestillation vom Chlorketenon befreites Chlorglykol verwendet. Bei Versuchen mit Beckmannscher Chromsäurelösung ließ sich nur Phenol nachweisen. 2 g Chlorglykol wurden mit Chromsäurelösung in der Kälte

[1]) Diss. Göttingen 1912, S. 31. [2]) Compt. rend. **142**, 1087.

stehen gelassen, dann ausgeäthert und der Äther im Kohlensäurestrom abdestilliert. Der dunkelgrüne Rückstand wurde zur Entfernung der Salzsäure schwach erwärmt, wobei starke Chlorwasserstoffnebel entwichen. Aus der Schmelze ließ sich durch Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid kein Fluorescein erhalten. Resorcin konnte also nicht gebildet worden sein. Der wäßrige Auszug gab mit Bleiacetat keinen Niederschlag, der auf Brenzcatechin hätte schließen lassen. Dagegen gab Bromwasser mit der wäßrigen Lösung der Schmelze einen Niederschlag, der durch den Schmelzpunkt 93° als Tribromphenol identifiziert wurde. Tribromresorcin schmilzt bei 111°. Da die Bildung von Phenol nur unter Annahme einer Wasserabspaltung zu erklären ist, wurden die Versuche unter Vermeidung der Schwefelsäure mit reiner Chromsäure fortgesetzt. Bei Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel ließ sich weder Resorcin, noch Brenzcatechin nachweisen. Verdünnte wäßrige Chromsäure griff Chlorglykol in der Kälte überhaupt nicht an. Bei Einwirkung in der Hitze resultierte Chlor-2-cyclohexenon-1. In eine zum Sieden erhitzte wäßrige Lösung von 0,5 g reinsten Chlorglykols wurde eine gleichfalls heiße wäßrige Lösung von 0,5 g Chromsäureanhydrid eingegeben. Das Gemisch wurde unter Rückflußkühlung bis zur Ausscheidung von Chromioxyd auf dem Wasserbade erwärmt. Aus dem Oxydschlamm ließ sich Chlor-2-cyclohexenon-1 ausäthern, kenntlich am Schmelzpunkt 70°, sowie an den physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Darstellung von Glycidalkohol aus
α-Monochlorhydrin,



Zur Chlorwasserstoffabspaltung aus dem α-Monochlorhydrin des Glycerins diente zunächst das von Bigot angegebene Verfahren. 25 g α-Monochlorhydrin wurden in 70 g absolutem Äther gelöst und mit 4,2 g Natrium am Rückflußkühler zur Reaktion gebracht. Die Reaktion verlief sehr träge. Die Wasserstoffentwicklung hatte auch nach 12 stündiger Einwirkung noch nicht aufgehört. Um nicht durch Alkoholatbildung Verluste zu erleiden, wurde der Versuch abgebrochen.

Die ätherische Lösung wurde vom Bodensatz abgegossen, getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand ging bei der Vakuumdestillation unter 14—16 mm Druck zwischen 70 und 80° über. Ausbeute: 7 g der Fraktion 70—80°.

α-Monochlorhydrin wurde mit gepulvertem Ätzkali zusammengebracht. Es trat sofort explosionsartige heftige Reaktion ein unter völliger Verharzung und starkem Geruch nach Acrolein.

Das gepulverte Ätzkali wurde mit Calciumoxyd gemischt angewandt. Das Calciumoxyd sollte zur Abbindung des Neutralisationswassers dienen. Auch dieser Versuch lieferte bei heftiger Reaktion nur verharzte Massen.

Um die Bildung von Wasser zu vermeiden, wurde die Chlorwasserstoffabspaltung mit Natriumsulfid versucht. Der Versuch mißlang, da auch das Sulfid zu heftig einwirkt.

Mit calcinierter Soda reagierte Monochlorhydrin beim Anwärmen auf dem Wasserbade unter ruhiger Kohlensäureentwicklung bei 60—80°. Das Reaktionsgemisch blieb weiß und roch nur schwach nach Akrolein. Die von dem Salzgemisch abgesaugte Flüssigkeit erwies sich als reines Glycerin. In diesem Falle war demnach keine thermische Zersetzung des gebildeten Glycidalkoholes eingetreten, dagegen hatte das Neutralisationswasser Hydratisierung bewirkt.

Bei der Wiederholung des Versuches wurde der calcinierten Soda Gips beigemengt, um das schädliche Wasser abzubinden. Die Gipsmenge wurde so berechnet, daß sie zur Bildung des Hemihydrates $2CaSO_4.H_2O$ ausreichte. Die Erfahrung lehrte bald, daß man die stöchiometrischen Verhältnisse verlassen darf. Die Ausbeute litt nicht, bei erheblicher Reduktion des Gipsquantums, dagegen erwies sich ein Überschuß von Soda als notwendig. Die lockere Paste aus gleichen Teilen Monochlorhydrin, Gips und Soda wurde auf dem Wasserbade eine halbe Stunde lang bei 80° gehalten. Nach dieser Behandlung lieferte die Masse, in einem Destillierkolben unter 15 mm Druck vorsichtig erwärmt, in 50—60 prozent. Ausbeute reinen Glycidalkohol. Von 60—100° ging der Glycidalkohol tropfenweise im Laufe von 2—3 Stunden über. Bei der nachfolgenden Rektifizierung siedete die ganze Menge bei 15 mm Druck zwischen 70 und 80°. Das Salzgemisch im Kolben hielt einen

großen Teil der Flüssigkeit auch bei 100° noch zurück, da aber eine Temperatursteigerung bei der Empfindlichkeit des Glycidalkoholes und der Gefahr einer Entwässerung des Gipses nicht ratsam erschien, war eine Erhöhung der Ausbeute nicht möglich.

Katalytische Reduktion des Glycidalkohols,

$$CH_2-CH-CH_2.OH \longrightarrow CH_3-CH.OH-CH_2.OH.$$

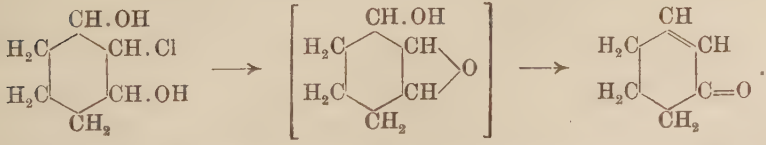
12 g Glycidalkohol wurden in absolut ätherischer Lösung mit Palladium-Tierkohle in der Ente mit Wasserstoff geschüttelt. Die Wasserstoffaufnahme ging anfänglich rasch von statten, später langsamer. Innerhalb von 24 Stunden waren 3,5 Liter Wasserstoff aufgenommen (theoretische Menge 3,72 Liter). In der Ente hatten sich zwei Schichten gebildet, da das entstandene Propylenglykol ätherunlöslich ist. Der Enteinhalt wurde abfiltriert und nach dem Abdestillieren des Äthers fraktioniert. Bei der zweiten Destillation ging die gesamte Menge zwischen 187 und 189° über. Dieser Siedepunkt entspricht dem des α,β-Propylenglykols[1]), während α,γ-Propylenglykol bei 214° siedet.

Propionaldehyd aus Propylenglykol,

$$CH_3-CH.OH-CH_2.OH \longrightarrow CH_3-CH_2-CHO.$$

Das aus dem vorigen Versuch resultierende Propylenglykol wurde mit 50 prozent. Schwefelsäure kurz erwärmt. Die Lösung zeigte sofort typischen Aldehydgeruch und reduzierte Fehlingsche Lösung sowie alkalische Silberlösung.

Versuch zur Darstellung von Cyclohexenol-1-oxyd-2,3 aus Chlor-2-cyclohexandiol-1,3,



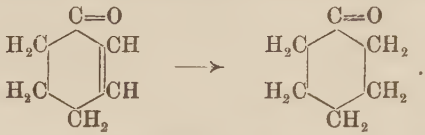
Analog der Darstellung von Glycidalkohol aus α-Monochlorhydrin wurden 10 g Chlorglykol mit 10 g Soda-Gipsgemisch innig verrieben

[1]) Beilstein, III. Aufl., I, S. 261.

und im Vakuum erwärmt. Von 60—100° gingen unter 10—15 mm Druck 7 g Destillat über. Die Flüssigkeit wurde noch mehrmals im Vakuum destilliert. Durch erhebliche Kolbenrückstände verringerte sich die Ausbeute, während zugleich das Siedeintervall sich stark einengte. Bei der sechsten Fraktionierung ging die gesamte Menge von etwa 4 g unter 12 mm Druck zwischen 60 und 61° über. Die Flüssigkeit erwies sich als stark ungesättigt. Sie löste sich ziemlich leicht in Wasser, ohne jedoch durch Wasser chemisch verändert zu werden. Die Analyse stimmte auf Δ^2-Cyclohexenon-1. Auch der Siedepunkt deutete auf das ungesättigte Keton hin (nach Kötz und Grethe[1]) 63° bei 14 mm Druck).

Mit Semicarbacidchlorhydrat und Natriumacetat gab das Destillat sofort ein Semicarbazon vom Schmp. 163°. Grethe gibt 161° an.

Darstellung von Cyclohexanon aus Δ^2-Cyclohexenon-1,



2 g des aus dem vorigen Versuch gewonnenen Δ^2-Cyclohexenons-1 wurden in methylalkoholischer Lösung mit wenigen ccm Palladiumchlorürlösung versetzt und mit Wasserstoff geschüttelt. Nach $^3/_4$ Stunden hörte die Wasserstoffaufnahme auf. Der Inhalt der Ente wurde nach Filtration und Verdampfung des Methylalkohols mit Semicarbazidlösung angesetzt. Das fast augenblicklich gebildete Semicarbazon schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 155°.

Darstellung von Δ^2-Cyclohexenon-1
aus Δ^2-Cyclohexenol-1,

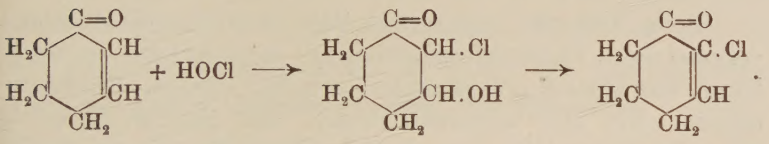
10 g Cyclohexenol-1 wurden unter Eiskühlung im Laufe einer Stunde mit einer Lösung von 10% Kaliumbichromat und 14 g konzentrierter Schwefelsäure in 50 ccm Wasser tropfenweise versetzt. Am nächsten Morgen wurde das Oxydationsgemisch der Wasserdampfdestillation unterworfen, und das Destillat mit reichlichen Mengen Äther ausgezogen. Der über

[1]) Diss. Göttingen 1909, S. 29.

Chlorcalcium getrocknete ätherische Auszug hinterließ eine Flüssigkeit, die bei 18 mm Druck zwischen 65 und 68° destillierte. Die Ausbeute an reinem Δ^2-Cyclohexenon-1 betrug 7 g.

Eine Probe dieses Produktes wurde mit Semicarbazidlösung durchgeschüttelt. Nach wenigen Minuten schied sich das Semicarbazon aus, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den von Grethe beobachteten Schmelzpunkt von 161—162° zeigte.

Darstellung von Chlor-2-oxy-3-cyclohexanon-1 aus Δ^2-Cyclohexenon-1 und unterchloriger Säure,



Aus 20 g gelbem Quecksilberoxyd in 300 ccm Wasser wurden durch Einleiten von Chlor 4,9 g unterchlorige Säure hergestellt. Ohne Kühlung wurden 9 g Δ^2-Cyclohexenon-1 hinzugegeben. Die Addition erfolgte nicht augenblicklich, war aber nach einer halben Stunde vollständig. Unter Anwendung von Eiskühlung sind hierfür mehrere Stunden erforderlich. Nach Sättigung mit Kochsalz wurde mit reichlich Äther ausgezogen, die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert.

Der Versuch, einen Teil des Rückstandes im Vakuum zu destillieren, mißlang. Die Masse schäumte bei der Erwärmung auf und färbte sich braunrot. Beim Erkalten erstarrte das stark nach Phenol riechende Zersetzungsprodukt. Nach der Reinigung konnte es als Chlor-2-cyclohexenon-1 identifiziert werden.

Der ölige Rückstand der ätherischen Lösung war nach 2 Tagen erstarrt. Durch Abpressen auf Ton wurde die Krystallmasse getrocknet und durch Umkrystallisieren aus Äther–Ligroin gereinigt. Die rein weißen Krystalle schmelzen bei 54—55°, sind leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und fast unlöslich in Ligroin.

0,1402 g gaben 0,1343 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_9O_2Cl$:		Gefunden:
Cl	23,8	23,70 %.

Eine Probe des festen Präparates wurde mit 30 prozent. Schwefelsäure kurz erwärmt und schied sich beim Erkalten als Chlor-2-cyclohexenon-1 aus.

Das analysenreine Produkt war nach wenigen Tagen zu einer feuchten Masse zerschmolzen, die sich nur noch zum Teil in Wasser löste. Das Wasserunlösliche war Chlor-2-cyclohexenon-1.

Versuch der Acetylierung des Chlor-2-oxy-cyclohexanons-1.

Beim Versuche, rohes, mit Chlor-2-oxy-3-cyclohexanon-1 verunreinigtes Chlorcyclohexandiol mit Acetylchlorid zu acetylieren, war Chlor-2-cyclohexanon-1 erhalten worden. Das Säurechlorid wirkt also wasserentziehend. Den gleichen Mißerfolg hatte ein Versuch die Acetylierung durch Essigsäureanhydrid zu bewirken. Beim Kochen von 2 g Chlor-2-oxy-3-cyclohexanon-1 mit 10 g Essigsäureanhydrid resultierte Chlor-2-cyclohexenon-1.

Versuch, das Oxyd des Δ^2-Cyclohexenons-1 herzustellen.

Angewandt wurde das Verfahren von Weitz.[1]) 5 g Δ^2-Cyclohexenon-1, in 25 ccm Methylalkohol gelöst, und mit 5 ccm einer vierfach normalen Kalilauge gemischt, wurden auf 0° abgekühlt. 15 ccm 15 prozent. Wasserstoffsuperoxydlösung wurden tropfenweise hinzugegeben. Die Temperatur stieg langsam an. Die Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd mußte deshalb öfters unterbrochen werden. Das rotbraune, trübe Reaktionsgemisch wurde in Wasser ausgegossen und mit Äther aufgenommen. Bei der fraktionierten Destillation im Vakuum ließ sich eine geringe Menge Δ^2-Cyclohexenon-1 zurückgewinnen (erkennbar an der Entfärbung von Permanganatlösung und dem Semicarbazon vom Schmp. 161°). Der größere Teil des Rückstandes verharzte.

[1]) Ber. **54**, 33 (1921).

Lebenslauf.

Als Sohn des Lehrers Ernst Richter wurde ich am 16. VIII. 1902 in Kassel-Bettenhausen geboren. Nach dreijährigem Besuch der Bürgerschule trat ich Ostern 1912 in das städtische Realgymnasium zu Kassel ein, das ich Ostern 1921 mit dem Reifezeugnis verließ. Um Chemie zu studieren, bezog ich die Universität Leipzig und legte dort beide Verbandsexamina ab. Zur Beendigung meines Studium ging ich im April 1924 an die Universität Göttingen.

Meine akademischen Lehrer waren:

In Leipzig: Drucker, Hantzsch, Le Blanc, Rassow, Reddelien, Rinne, Schäfer, Stobbe, Wiener.

In Göttingen: Hückel, Kötz, Mügge, Tammann, Windaus.